



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

CAMILA MARIA REIS SILVA

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO DA SORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM RESÍDUOS
DE CRUSTÁCEOS**

São Cristóvão - SE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

CAMILA MARIA REIS SILVA

**ESTUDO DE EQUILÍBRIO DA SORÇÃO DO AZUL DE METILENO RESÍDUOS DE
CRUSTÁCEOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Departamento de Engenharia Ambiental da
Universidade Federal de Sergipe, como requisito
parcial para a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas.

São Cristóvão - SE

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato (a): **Camila Maria Reis Silva**

Título: **Estudo de Equilíbrio da Sorção do Azul de Metileno em Resíduos de Crustáceos.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Data da defesa: 16/12/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jefferson Arlen Freitas – Orientador
Universidade Federal de Sergipe – DEAM/CCET

Profa. Dra. Helenice Leite Garcia
Universidade Federal de Sergipe – DEQ/CCET

Prof. Dr. José Jailton Marques
Universidade Federal de Sergipe – DEAM/CCET.

AGRADECIMENTOS

Ah! É com um sorriso no rosto e uma lágrima nos olhos que escrevo essa parte da minha história! É, chegou o dia tão esperado, no qual sonhei e almejei tanto. Foram inúmeros os desafios até a chegada dessa realização, e hoje eu só tenho a agradecer a Deus, por ter me ajudado nos momentos mais tristes, no qual passei durante esses anos de graduação, não foi fácil, mas Deus me sustentou e nunca permitiu que eu desistisse.

Quero agradecer também aos MEUS PAIS, por todo incentivo, ajuda e palavra de conforto durante esses anos. A minha MÃE, em especial, a qual nunca desistiu de mim, nunca permitiu que eu desistisse e que sempre lutou comigo diante de qualquer obstáculo, te amo muito, saiba que sem você eu não chegaria a lugar algum. OBRIGADA!

Quero agradecer a toda minha família, que por mais distante que estejam, sempre torceram e torcem por mim. Agradeço em especial a alguns amigos que se tornaram irmãos de alma e coração, e que compartilharam junto comigo todo sofrimento, alegria e angústia desses anos de graduação! Carol Alves, Jú Oliveira, Betyna, Márcio, Breno, Matheus, Jocimar, Itana, Victor Freire, Deisi, Arthur, Fábio, Carlos, Bruna, Maria, Jorge Leonardo, Paulinho, Cris, Carol, Livia Maiane, Livia Mirelle, entre outras tantas pessoas que me ajudaram muito, seja indiretamente e diretamente, OBRIGADA!

Quero agradecer aos meus amigos, que suportaram toda minha variação de humor, que sempre estiveram prontos a me socorrer com palavras de conforto, e que por mais duro que seja, nunca permitiram que eu desistisse! Gabrielle, Yngrid, Leandro Leite, Anne Karoline, Maiara, Gessica, Kiki, Lucas, Victor Menezes, EU AMO VOCÊS DEMAIS! OBRIGADA POR TODO APOIO.

Agradeço ao corpo de docentes do DEAM, pelos ensinamentos dedicados, por todo conhecimento adquirido e por serem peças fundamentais na minha formação profissional como Engenheira Ambiental e Sanitarista. Agradeço a todo pessoal da EMBRAPA, a qual tive a chance de vivenciar dias de muita alegria e aprendizado, em especial Chico, Agnaldo e Letícia.

Agradeço ao professor Dr. Roberto Rodrigues de Souza por ceder as instalações e insumos do LABAM para realização do TCC e aos alunos de Iniciação Científica, Ellen Barbosa Nunes Goes e André Augusto Fonseca Ferreira pela obtenção dos dados experimentais.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar.

RESUMO

Devido ao grande quantitativo de resíduos provenientes de crustáceos tais como caranguejo, siri, ostra e guaiamum gerado no litoral do estado de Sergipe, buscou – se dar uma devida e eficiente utilização desses resíduos. Com o crescimento acelerado e a rápida industrialização, grande quantidade de efluentes contendo corantes estão sendo gerados, dentre os quais está o azul de metileno, corante amplamente utilizado na indústria têxtil, classificado como um corante do tipo básico, possuindo estrutura molecular aromática heterocíclica e sendo considerado, conforme citado por Oliveira (2012), um composto modelo para o estudo de remoção de contaminantes em soluções aquosas, muito utilizado em testes de adsorção. A poluição dos corpos hídricos com este corante provoca além da poluição visual, alterações nos ciclos biológicos, fazendo – se necessária a implementação de métodos que promovam a diminuição da contaminação. Um dos processos para o tratamento desses efluentes é a adsorção, fenômeno no qual consiste em remover contaminantes a partir da utilização de um agente adsorvente, sendo um processo de baixo custo e eficaz. Com isto, este trabalho teve como objetivo a realização de experimentos com os resíduos de crustáceos, usando-os como agente adsorvente, avaliando assim a capacidade de remoção do azul de metileno em efluentes. Os testes de sorção do azul de metileno nas biomassas de caranguejo, siri, guaiamum e ostra, foram realizados em bateladas e os resultados experimentais de sorção foram ajustados pelos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Toth. As biomassas foram caracterizadas quanto aos aspectos morfológicos (MEV) e grupos funcionais (FTIR). O modelo de isoterma de Toth foi o que apresentou melhor ajuste para todas as biomassas coerentes com aspectos heterogêneos das superfícies das biomassas revelado pelo MEV. Os valores de $q_{\text{máx}}$ obtidos pelo modelo de Toth foram os seguintes: 66,49 mg/g para o guaiamum, 17,30 mg/g para a ostra, 12,01 mg/g para o siri e 10,54 mg/g para o caranguejo, demonstrando assim que o guaiamum é o melhor adsorvente entre os demais resíduos de crustáceos. As análises FTIR revelaram que os grupos hidroxila (OH^-) da quitina e carbonato (CO_3^{2-}) da calcita (CaCO_3), presentes nas biomassas, são grupos responsáveis pela remoção do azul de metileno.

Palavras-chave: Crustáceos, Adsorção, Azul de Metileno.

ABSTRACT

Due to the large amount of residues from crustaceans such as crab, soft crab, oyster and guaiamum generated in the coast of Sergipe state, the proper and efficient use of these residues was sought. With accelerated growth and rapid industrialization, a large amount of effluent containing dyes is being generated, among which is methylene blue, a dye widely used in the textile industry, classified as a basic dye, having heterocyclic aromatic molecular structure and being considered, as cited by Oliveira (2012), a model compound for the study of contaminant removal in aqueous solutions, widely used in adsorption tests. The pollution of water bodies with this dye causes, besides visual pollution, changes in biological cycles, making it necessary to implement methods that promote the reduction of contamination. One of the processes for the treatment of these effluents is adsorption, a phenomenon in which it consists in removing contaminants from the use of an adsorbing agent, being a low cost and effective process. Therefore, this work aimed to carry out experiments with crustacean residues, using them as adsorbent agent, thus evaluating the removal capacity of methylene blue in effluents. Methylene blue sorption tests on crab, crab, guaiamum and oyster biomass were performed in batches and the sorption experimental results were adjusted by Langmuir, Freundlich and Toth isotherm models. The biomasses were characterized by morphological aspects (MEV) and functional groups (FTIR). The Toth isotherm model presented the best fit for all biomasses consistent with heterogeneous aspects of the biomass surfaces revealed by SEM. The max values obtained by the Toth model were as follows: 66.49 mg/g for guaiamum, 17.30 mg/g for oyster, 12.01 mg/g for soft crab and 10.54 mg/g for crab. the crab, thus demonstrating that guaiamum is the best adsorbent among other crustacean residues. The FTIR analyzes revealed that the chitin hydroxyl (OH-) of chitin and carbonate (CO₃²⁻) of calcite (CaCO₃), present in biomass, are groups responsible for the removal of methylene blue.

Keywords: Crustaceans, Adsorption, Methylene Blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Isotermas de adsorção.....	21
Figura 2 - Isotermas de Adsorção segundo Brunaur e Pierce.....	22
Figura 3 - Representação de algumas isotermas de adsorção, Oscik (1982).....	23
Figura 4 - Ajuste dos modelos de isotermas empregados na modelagem dos dados experimentais de equilíbrio de sorção.....	34
Figura 5 - Análise de FTIR das biomassas antes e depois da sorção do azul de metileno em KBr.	38
Figura 6 - Análise MEV da biomassa do caranguejo. (a) <i>in natura</i> 500x; (b) <i>in natura</i> 4000x; (c) depois da sorção 500x; (d) depois sorção 4000x.....	40
Figura 7 - Análise MEV da biomassa do siri. (a) <i>in natura</i> 500x; (b) <i>in natura</i> 4000x; (c) depois da sorção 500x; (d) depois da sorção 4000x.	41
Figura 8 - Análise MEV da biomassa da ostra. (a) <i>in natura</i> 500x; (b) <i>in natura</i> 4000x; (c) depois da sorção 500x; (d) depois da sorção 4000x.....	42
Figura 9 - Análise MEV da biomassa do guaiamum. (a) <i>in natura</i> 500x; (b) <i>in natura</i> 4000x; (c) depois da sorção 5000x; (d) depois da sorção 4000x.	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1	Adsorção	16
3.1.1	<i>Adsorção Física (fisissorção)</i>	16
3.1.2	<i>Adsorção Química (quimissorção)</i>	17
3.2	Parâmetros que influenciam na adsorção	17
3.2.1	<i>Área superficial.....</i>	17
3.2.2	<i>Temperatura.....</i>	18
3.2.3	<i>pH.....</i>	18
3.3	Equilíbrio de Adsorção.....	19
3.4	Modelos de Isotermas de Adsorção.....	24
3.4.1	<i>Isoterma de Langmuir.....</i>	24
3.4.2	<i>Isoterma de Freundlich.....</i>	25
3.4.3	<i>Isoterma de Toth.....</i>	27
3.4.4	<i>Isoterma de Temkin.....</i>	28
3.4.5	<i>Isoterma de Dubinin–Radushkevich (DR).....</i>	28
3.4.6	<i>Isoterma de Redlich-Peterson.....</i>	29
3.5	Corante	30
3.6	Azul de Metileno	31
4	METODOLOGIA.....	32

4.1	Obtenção dos Adsorventes	32
4.2	Estudo do Equilíbrio de Adsorção	32
4.3	Modelagem e Interpretação dos Resultados	33
4.4	Caracterização dos Materiais Adsorventes	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1	Isotermas de Adsorção	34
5.2	Caracterização dos Materiais Adsorventes	37
<i>5.2.1</i>	<i>Análise FTIR.....</i>	<i>37</i>
<i>5.2.2</i>	<i>Análise de microscopia eletrônica de varredura – MEV</i>	<i>39</i>
6	CONCLUSÃO.....	44
	REFERÊNCIAS.....	45

LISTA DE SIGLAS

pH	Potencial Hidrogeniônico
PCZ	Potencial de Carga Zero
$pHPCZ$	Potencial Hidrogeniônico do Potencial de Carga Zero
q_e	Quantidade de adsorbato adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg/g)
K_L	Constante de afinidade de adsorção de Langmuir (L/mg)
C_e	Concentração do equilíbrio (mg/L)
k_F	Constante de Freundlich (L/mg)
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção do material (mg/g)
n	Expoente de Freundlich
T	Temperatura absoluta em K
R	Constante dos gases
A	Constante da isoterma de Temkin
b	Constante relacionada para o calor de bioadsorção
k_{Te}	Constante de ligação de equilíbrio (L/mg)
$TVFM$	Teoria de preenchimento de volume de microporos
DR	Isoterma de Dubinin–Radushkevich
ϵ	Potencial de Polanyi
k	Constante associada à energia média de adsorção
K_{RP} e a_{RP}	Constantes da isoterma de Redlich – Peterson
β	Intensidade de adsorção
MB	Azul de Metileno
m_{ads}	Massa de adsorvente que foi utilizada (g)
χ^2	Qui-quadrado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

1 INTRODUÇÃO

A situação da água no Brasil tem piorado com o passar do tempo e isso se deve principalmente às atividades antrópicas, ao crescimento populacional desordenado, à urbanização não planejada e à rápida industrialização juntamente com a utilização não especializada dos recursos hídricos naturais. Devido a isto, foram criadas um conjunto de critérios e normas para melhorar a qualidade da água, de acordo com o uso pretendido, sendo uma forma de aprimorar a sua utilização e promover a conscientização ambiental, mais especificamente das indústrias.

O Brasil possui um forte setor têxtil, representando uma parte importante da economia do país, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação, porém, apesar de todos os benefícios econômicos, esse segmento é um dos maiores consumidores de água. Existe uma ausência da responsabilidade ambiental dos descartes dos efluentes gerados por esse setor, e calcula-se que quase toda a carga orgânica de corantes que entram no meio ambiente é através dos efluentes industriais têxteis (REVANKAR; LELE, 2007).

Com isto, indica-se que a maioria dos corantes no efluente são tóxicos para os organismos e a descarga direta do efluente sem tratamento adequado pode afetar o ecossistema em longo prazo. A presença de pigmentos na água tende a bloquear a passagem da luz e diminuir a eficiência da fotossíntese nas plantas aquáticas, criando, assim, um impacto adverso no seu crescimento.

Os corantes também podem causar riscos à saúde humana devido ao seu caráter carcinogênico e mutagênico, tais como, disfunção renal e afetar o sistema reprodutivo, bem como o sistema nervoso central. Muitos estudos foram realizados para investigar o impacto e a toxicidade dos corantes no ecossistema. Devido à grande quantidade de efluentes contendo resíduos de corantes que são gerados por diferentes indústrias, é de suma importância reduzir a quantidade e melhorar a qualidade dos efluentes descartados, fazendo-se necessária a implementação de métodos que promovam a diminuição da contaminação ambiental.

Dentre estes corantes, o azul de metileno é largamente usado no setor têxtil e alimentício, sendo um corante orgânico catiônico da classe das fenotiazinas, possuindo várias aplicações nas áreas da química, biologia e medicina. Recentemente, vêm sendo muito empregado em estudos de adsorção com adsorventes alternativos. No entanto, o azul de metileno não é considerado altamente tóxico, mas pode ter vários efeitos prejudiciais. Por inalação, pode originar curtos períodos de respiração rápida ou difícil, enquanto a ingestão pela boca produz uma sensação de ardor, podendo causar náuseas, vômitos, diarreia e gastrite. Em grande quantidade causa dor abdominal e no peito,

dor de cabeça intensa, sudorese profusa e confusão mental. Portanto, a remoção do azul de metileno das águas residuais é desejável.

Uma grande quantidade de tecnologias de tratamento convencionais para a remoção de corantes tem se tornado bastante atraente no Brasil, tais como tratamento biológico, adsorção, oxidação química, coagulação e osmose reversa. Dentre estes processos, a adsorção é considerada superior às outras técnicas, sendo a mais praticada no setor industrial. Esta técnica envolve a retenção de um fluído (adsorvido), no caso o corante, por uma superfície sólida (adsorvente). A grande vantagem deste processo é a possibilidade de recuperação do corante concentrado e a reutilização do adsorvente no processo.

Diante de todas as tecnologias, o adsorvente mais frequentemente adotado no processo de adsorção é o carvão ativado, sendo considerado como um método promissor e eficaz para remoção de vários poluentes da água, como de corantes e metais pesados em escala industrial. Porém, o seu uso, às vezes, é restrito devido ao seu maior custo e seu processo de regeneração, aumentando significativamente os custos.

Recentemente, estudos analisando a eficiência de adsorventes alternativos abundantes na natureza ou subprodutos de atividades agrícolas ou industriais vêm sendo avaliados, a fim de tornar o processo de adsorção economicamente mais viável e ajudar a reduzir parcialmente o volume de subprodutos ou rejeitos. Entre esses materiais não convencionais disponíveis na natureza estão os resíduos de crustáceos, os quais apresentam um grande potencial para ser utilizado como um adsorvente alternativo uma vez que são gerados em grandes quantidades, principalmente em cidades litorâneas e que possuem manguezais, onde a economia baseia-se no turismo das praias. (STRONG, 1994, KLEIN *et al.*, 2004).

O manguezal é considerado um complexo ecossistema de transição entre o ambiente terrestre e marinho e um dos mais ricos do planeta, inclusive para a exploração sustentável de atividades turísticas. Segundo a ADEMA na qual consta publicado no site, a área de manguezal em Sergipe abrange 256,26 km², equivalente a 1,17% do território sergipano, que poderia ser maior, mas devido ao crescimento urbano desordenado de Aracaju, capital de Sergipe, ocorrendo assim grandes mudanças e alterações na paisagem natural.

Em todas as regiões de mangue existem pessoas que vivem da pesca de moluscos e crustáceos, para vender a bares e restaurantes do litoral ou a atravessadores, que comercializam o produto nos grandes centros. No estado de Sergipe, a pesca é uma importante fonte de renda e

ocupação da população do litoral (IBAMA, 2006), sendo praticada de forma artesanal com o esforço advindo sobre uma grande diversidade de espécies, muitas de valor comercial (BARBOSA, 2011).

Nesse contexto, Sergipe é considerado o maior produtor e consumidor de caranguejo uçá, mas por ser uma região coberta por manguezais possui várias espécies de crustáceos, gerando com isto um enorme quantitativo de resíduos. Como uma alternativa para minimizar esse problema com os resíduos, este trabalho propôs o uso dos resíduos do caranguejo uçá (*Ucides cordatus*), siri (*Callinectes exasperatus*), guaiamum (*Cardisoma guanhumi*) e ostra (*Crassostrea brasiliana*) como adsorventes que possam operar em conjunto com os adsorventes tradicionais na remoção de corantes, já que estes resíduos são gerados em grandes quantidades e não possuem valor agregado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a capacidade de adsorção dos resíduos de crustáceos encontrados no estado de Sergipe, como adsorventes para remoção do azul de metileno.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as biomassas quanto os grupos químicos presentes e aspectos morfológicos.
- Levantar as isotermas de equilíbrio;
- Modelar os dados de equilíbrios com os modelos existentes na literatura.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Adsorção

A adsorção é um processo pelo qual, moléculas, átomos e íons de substâncias denominadas de adsorbatos são fixados por forças de natureza física ou natureza química na superfície sólida de outras substâncias denominadas de adsorventes. A adsorção pode acontecer na interface sólido-líquido e sólido-gás. Sendo considerado um dos métodos de alta eficiência no tratamento de água e efluentes, removendo toda a molécula contaminante. (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

O processo de adsorção possui um importante significado ambiental, já que pode remover eficientemente poluentes das fases líquida e gasosa. Em comparação com outros métodos de tratamento, possui facilidade de operação, baixo custo, disponibilidade, eficácia, e não geração de substâncias tóxicas após o tratamento (COSTA, 2005). Esta técnica não necessita de uma grande área física para a aplicação, caracterizando-se por ser uma técnica relativamente rápida, outra vantagem é a possibilidade de utilizar resíduos de baixo como material adsorvente.

Segundo Ruthven (1984), adsorção consiste em uma operação de transferência de massa, na qual se avalia a capacidade de certos sólidos em aglomerar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos, permitindo a separação. Uma vez que os componentes adsorvidos, agrupam-se sobre a superfície externa, tem-se que, quanto maior for esta superfície por unidade de massa (área superficial específica), mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos com partículas porosas e um dos mais utilizados é o carvão ativado, devido a sua alta porosidade. No entanto, o carvão ativado possui custo elevado de ativação e outros inconvenientes como dificuldades de regeneração e separação do adsorvente.

De acordo com a natureza das forças envolvidas no processo de adsorção, a mesma pode ser definida em dois tipos: física ou fisissorção e química ou quimissorção.

3.1.1 Adsorção Física (fisissorção)

Na adsorção física, o adsorbato se relaciona com o adsorvente por meio das forças de van der Waals (dispersão – repulsão) e interações eletrostáticas. Essas forças são relativamente fracas, sendo a adsorção física geralmente mais fácil de reverter. Nesse processo as moléculas interagem

com todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas restritas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Se for plausível detectar o ponto em que se completa a primeira camada, o número e tamanho das moléculas fisicamente adsorvidas podem dar uma indicação da área de superfície disponível. (BERTOLINI, 2014)

3.1.2 Adsorção Química (quimissorção)

Na adsorção química acontece uma transformação molecular de substâncias envolvidas no processo, na qual ocorrem interações decorrentes de ligações químicas (iônicas ou covalentes) entre a superfície do adsorvente e o material adsorvido. No processo de adsorção, ambas as interações de ordem física e química podem ocorrer simultaneamente, dependendo das condições do processo e natureza do adsorbato e adsorvente. (BERTOLINI, 2014)

No processo de quimissorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira que uma superfície completamente adsorvida por quimissorção pode não estar completamente coberta pelas moléculas adsorvidas. A adsorção química se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção. (COSTA, 2005)

A adsorção química é demasiadamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato. Vale a pena destacar que somente as moléculas presentes no fluido, capazes de se ligar ao sítio ativo são adsorvidas quimicamente.

3.2 Parâmetros que influenciam na adsorção

Dentre os principais fatores que afetam a adsorção em solução e sua cinética tem-se por exemplo: área da superfície, temperatura e pH.

3.2.1 Área superficial

Área superficial está relacionada com a intensidade de adsorção, já que a adsorção é um processo de superfície, portanto quanto maior a área superficial disponível, maior será a quantidade de adsorbato adsorvido (SEKAR *et al.*, 2004).

3.2.2 Temperatura

A temperatura possui duas decorrências importantes sobre o processo de adsorção. A variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorbato. Além disso, um acréscimo da temperatura acresce a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

Segundo Almeida (2005), a velocidade de vários processos físico-químicos aumenta significativamente com a temperatura, cuja vinculação é determinada na constante de velocidade de adsorção.

Um acréscimo da temperatura pode produzir uma abertura de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorbato (DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006).

3.2.3 pH

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, que varia de acordo com o adsorvente e o adsorbato, determinando a carga da superfície do adsorvente e governando as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato (TOLEDO *et al.*, 2005).

De acordo com Toledo *et al.* (2005), as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser contrárias para que possa ter uma maior interação eletrostática entre ambos, portanto se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, havendo repulsão eletrostática.

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é um importante parâmetro de caracterização dos materiais adsorventes, pois indica o valor do pH em que a carga da superfície do material adsorvente é nula, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando o pH da solução é abaixo do pH_{PCZ} do material adsorvente, a superfície deste ficará carregada positivamente, favorecendo assim à adsorção de ânions, ao passo que, se o pH da solução for maior

do que o pH_{PCZ} do material adsorvente, a superfície deste ficará carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

Segundo Silva *et al.* (2010), este parâmetro é significativo porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro. O conhecimento do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) é fator determinante para a escolha do material adequado a ser utilizado para remoção do adsorbato poluidor (VAGHETTI, 2009).

A teoria, conforme Čerović *et al.*, (2007), que apoia a técnica de determinação do ponto de carga zero admite que os prótons H^+ e os grupamentos hidroxílicos OH^- constituem íons decisivos em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução, dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Logo, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas.

3.3 Equilíbrio de Adsorção

O conceito de equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade com que as moléculas ou íons são adsorvidos na superfície do adsorvente, com a velocidade com que moléculas ou íons se desprendem da superfície do adsorvente (dessorção) retornando ao meio aquoso até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente é determinada (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Existem algumas variáveis importantes no equilíbrio de adsorção em solução, como: q , é a capacidade de adsorção, definida como massa adsorvida (de soluto) por unidade de massa de adsorvente (sólido); m_{ads} , massa do adsorvente; C_i concentração inicial do adsorbato; C_f , concentração final do adsorbato, e V , solução da solução. Estas variáveis se relacionam através da equação (1)

$$q = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{ads}} \quad (1)$$

Quando uma determinada quantidade de um sólido entra em contato com um dado volume de, um líquido contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. O equilíbrio de adsorção é normalmente uma condição essencial para aquisição de informações pertinentes de um processo de separação por adsorção.

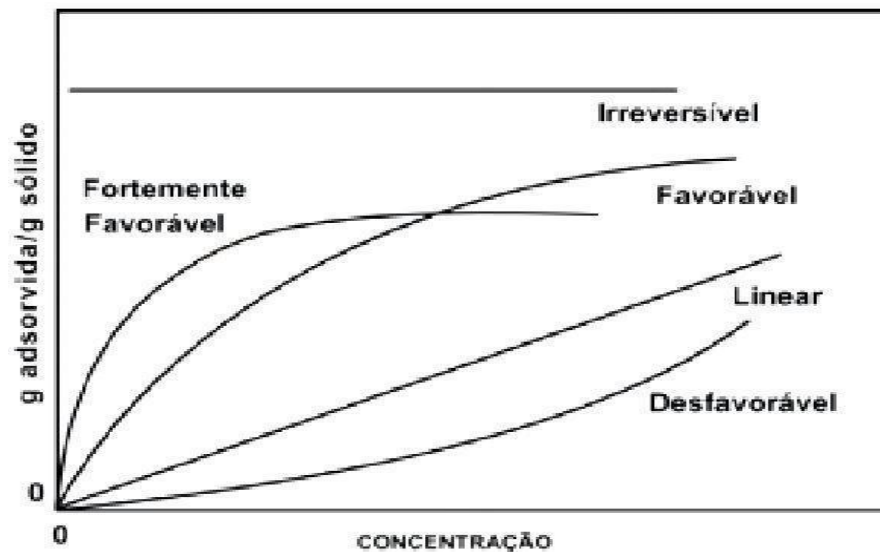
Segundo Ciola (1981), neste processo pode-se obter isotermas de adsorção, que são curvas de concentração de solutos na fase sólida em função da concentração do soluto na fase fluida obtidas no equilíbrio, a uma determinada temperatura. As isotermas mais complexas são formadas pelo equilíbrio de adsorção multicomponente, e ocorrem quando dois ou mais adsorbatos estão presentes em um sistema, com a possibilidade de ocuparem a mesma superfície adsorvente. Neste caso, as interações que ocorrem entre diferentes espécies de adsorbatos existentes na fase fluida são de fundamental importância (MELO et al., 2013). Dessa forma, este processo verifica a influência da concentração ou pressão parcial do adsorbato, resumindo, as isotermas são diagramas que mostram a variação da capacidade de adsorção do adsorvente (q) em função da variação da concentração (C_f) ou pressão parcial (p) do adsorbato na fase fluida, em uma determinada temperatura constante.

As isotermas podem ser aplicadas a modelos matemáticos na forma linearizada ou por equações simples que classificam diretamente o volume adsorvido em função da concentração do adsorbato, permitindo que as constantes sejam determinadas por regressão linear. Os modelos mais comumente utilizados para descrever os processos de adsorção para tratamentos de águas e efluentes são os modelos de Langmuir e Freundlich (BERTOLINI, 2014). Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de elas apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. Equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros dificilmente são utilizadas por requererem o desenvolvimento de métodos não lineares.

As isotermas de adsorção fornecem dados sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de águas (FRANCISCHETTI, 2004).

As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 1, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Segundo Accioly (2007), elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

Figura 1 - Isotermas de adsorção.



Fonte: McCabe *et al.* (1993).

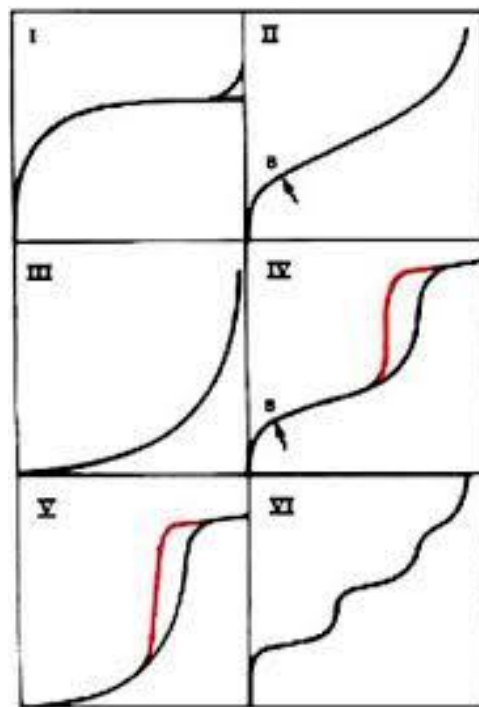
A forma das isotermas de adsorção dependerá da natureza do adsorbato. Quando a quantidade que é adsorvida é proporcional à concentração do fluido, a isoterma é dita linear, isso quer dizer que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorbente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Quando grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas em baixas concentrações de solutos, ou seja, quando a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorbente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida as isotermas apresentam curvas côncavas, denominadas favoráveis ou extremamente favoráveis. As isotermas convexas são classificadas como não favorável, devido à sua baixa eficiência de remoção em baixas concentrações (BERTOLINI, 2014).

De acordo com Moreira (2008), a isoterma irreversível nos revela que a massa de adsorbato retida por unidade de massa do adsorbente independe da concentração de equilíbrio do adsorbato

na fase líquida e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, respectivamente.

As Isotermas de adsorção podem apresenta – se, segundo Brunauer (1938), por tipos indo do tipo I – V, e segundo Pierce por tipo VI, como mostrado na Figura 2, para as quais se considera apenas a quantidade de poros e seus diâmetros.

Figura 2 - Isotermas de Adsorção segundo Brunauer e Pierce.



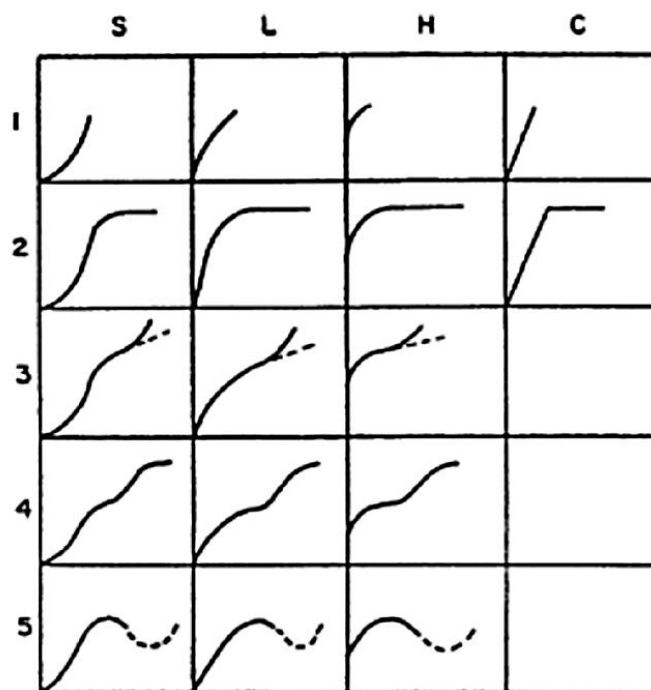
Fonte: CETM (2017).

De acordo com Brunauer (1938), como indicado na Figura 2, o tipo I pode ser limitada a poucas camadas moleculares, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente, já os tipo II e IV são os mais encontrados em medidas de adsorção, ocorrendo em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de 2 a 50 nm ou 50 a 7500 nm, sendo que o ponto onde ocorre a inflexão corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida, no tipo IV especificamente indica a presença de microporos associados à intervalos de 2 a 50 nm, e

por último o tipos III e V no qual estão relacionados a interações muito fracas em sistemas contendo poros no intervalo de 2 a 50 nm e 50 a 7500 nm.

As isotermas de adsorção foram divididas também segundo Oscik (1982), em isotermas de solutos orgânicos em quatro classes principais de acordo com a natureza inicial da curva, onde cada classe foi dividida em subgrupos de acordo com a configuração final dessas curvas. A Figura 3, apresenta um sistema para classificação de isotermas, dividido em quatro classes (S, L, H e C) e cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e 5).

Figura 3 - Representação de algumas isotermas de adsorção, Oscik (1982).



Fonte: CETM (2017).

Os pesquisadores nomearam as quatro classes de isotermas. A do tipo S possuem inicialmente uma curvatura voltada para cima, porque as interações adsorventes – adsorvato são mais fracas, já as do tipo L ou de Langmuir possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. As isotermas do tipo H, ocorre quando o adsorvato tem grande afinidade pelo adsorvente, na qual a quantidade adsorvida inicialmente é alta e logo

após o equilíbrio é alcançado, quando a isoterma é do tipo C, possui o número de sítios ativos constantes. Os subgrupos 2, 3, 4 e 5 tem interação com saturação, ponto de inflexão, camadas múltiplas e concentração respectivamente.

3.4 Modelos de Isotermas de Adsorção

3.4.1 *Isoterma de Langmuir*

Em 1916, Langmuir propôs uma teoria para tentar indicar o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. O modelo baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície, ele ainda considera que todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos e que não há interações laterais entre eles.

A isoterma de Langmuir é o modelo matemático mais utilizado, no qual estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção, a superfície é energeticamente homogênea, sendo muito utilizada em aplicações catalíticas por causa da sua simplicidade e por servir como ponto de partida para muitas formulações de expressões cinéticas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O modelo de Langmuir foi adaptado a partir de estudos de adsorção de gases em superfícies sólidas. Neste considerou-se o seguinte sistema em equilíbrio: $A + B \leftrightarrow AB$. Onde A representa o adsorvato, B o adsorvente e AB o adsorvato A adsorvido no adsorvente B (COSTA, 2005).

O modelo teórico de Langmuir é definido para remoção de contaminantes que se restringem a uma monocamada adsorvida, sobre sólidos homogêneos que contenham um número finito de sítios ativos de adsorção. O modelo é baseado nas seguintes hipóteses: As moléculas adsorvem e aderem na superfície do adsorvente em sítios específicos homogêneos no adsorvente, cada sítio pode acomodar apenas uma espécie adsorvida satisfazendo a regra da monocamada, a energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície do adsorvente e não depende de outras espécies em sítios vizinhos, a força de atração intermolecular decresce rapidamente com a distância, o adsorvente possui uma capacidade finita para o soluto e não existe interação entre as moléculas adsorvidas sobre os sítios vizinhos (CIOLA, 1981).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), a equação modelo de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. A Equação (2) representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR I, 1916):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que: q_e é quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹), $q_{m\acute{a}x}$ capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹), K_L constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹) e C_e é concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹), sendo que os parâmetros de Langmuir $q_{m\acute{a}x}$ e K_L podem ser obtidos pelos coeficientes angular e linear, respectivamente (COSTA, 2005).

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir é o parâmetro de equilíbrio R_L permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou não favorável e pode ser calculado pela Equação (3), mostrada abaixo:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot q_m} \quad (3)$$

Na maioria das circunstâncias de adsorção, o adsorvato prefere a fase sólida à líquida e a adsorção é dita favorável, $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida à sólida. $R_L = 1$ corresponde a uma isoterma linear (ERDOGAN *et al.*, 2005).

3.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a analisar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

A isoterma de Freundlich é usada em sítios de adsorção heterogêneos, podendo ou não formar múltiplas camadas do adsorvato sobre o adsorvente. Assim, assume-se que os sítios de

adsorção são diferentes energeticamente. Foi propositalmente introduzida, admitindo – se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que compõe um tratamento correto quando não existe interação considerável entre as moléculas de adsorvato (COSTA, 2005).

O modelo avalia o sólido heterogêneo, conforme aplica uma distribuição exponencial para diferenciar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906 *apud* FEBRIANTO, 2009). A Equação da isoterma de Freundlich (4) assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Sendo: q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹), C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹), $1/n$ é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

O modelo de Freundlich não estabelece qualquer exigência de que a cobertura deve se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, a forma da equação mostra que a quantidade de soluto adsorvido pode persistir a aumentar, à medida que a concentração de equilíbrio em solução aumenta. Contudo, considerando o processo de adsorção, vemos que isso é fisicamente impossível, o que se pode concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de concentração de equilíbrio não são bem ajustados à equação de Freundlich (COONEY, 1999).

A equação de Freundlich requer que a distribuição de energia para os sítios de adsorção é essencialmente do tipo exponencial, ao invés do tipo uniforme como considerada no desenvolvimento da equação de Langmuir. Segundo Cooney (1999), há indícios experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam exclusivamente do tipo exponencial.

Em geral, uma adsorção é dita favorável quando o valor de n , constante de Freundlich, está entre 1 e 10, e quanto maior o valor de n , mais forte será a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (DELLE-SITE, 2001).

Com isto, é importante saber que a equação de Freundlich não possui capacidade de determinar dados de equilíbrio de adsorção quando são utilizadas concentrações bastante altas. Além disso, esta equação não é reduzida à expressão de adsorção linear, quando se tem uma concentração muito baixa. De acordo com Cooney (1999), geralmente utiliza – se a faixa de concentração considerada moderada, pela facilidade de ajuste de dados.

3.4.3 Isoterma de Toth

Criada em 1962, a isoterma de Toth é um modelo empírico proveniente de um estudo de equilíbrio gás-sólido e fundamentado na adsorção sobre superfícies heterogêneas. Este modelo possui três parâmetros empíricos, e, assim como a isoterma de Langmuir, pode ser utilizado em equilíbrio líquido-sólido (TÓTH, J., 1981). O modelo é uma alteração do modelo de Langmuir com o objetivo de minimizar os erros entre os valores experimentais e os preditos pelo modelo, sendo que o modelo de Toth considera a adsorção em superfície heterogênea, com o potencial de adsorção variando em função da cobertura (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

O parâmetro n_T indica a heterogeneidade do sistema, quando n_T for igual à 1, a equação resume-se na isoterma de Langmuir. Dessa forma, quando mais o parâmetro n_T se afasta da unidade, mais heterogênea é a superfície (TERZYK et al., 2003). Portanto, assim como na isoterma de Langmuir, o parâmetro n_T representa a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (SATHISHKUMAR et al., 2008).

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \left[\frac{K_T C_e}{(1 + (K_T C_e)^{n_T})^{1/n_T}} \right] \quad (5)$$

Com isto a equação (5) representa a isoterma de Toth, sendo n_T é o parâmetro de heterogeneidade de Toth, K_T é a constante de Toth (L min⁻¹), q_e é a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio (mg g⁻¹), $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹) e C_e é a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L⁻¹).

3.4.4 *Isoterma de Temkin*

Temkin e Pyzkev consideraram os efeitos de interações indiretas adsorvato/adsorvente sobre as isotermas de adsorção, assumindo que o calor no processo de adsorção segue uma tendência linear e não logarítmica, devido à cobertura da camada pelas interações de adsorção, como demonstrado no modelo de isoterma de Freundlich. A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. A Equação (6) representa a isoterma de Temkin:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (AC_e) \quad (6)$$

Na qual: q_e é a captação no equilíbrio, C_e é a concentração no equilíbrio, T é a temperatura absoluta em K, R é a constante dos gases, A é a constante da isoterma de Temkin e b é a constante relacionada para o calor de biossorção, no qual quando ocorre o aumento da T , conseqüentemente terá a ocorrência do aumento de b e a adsorção é dita endotérmica, mas se b decresce com a temperatura indica que a adsorção é exotérmica.

Desconsiderando concentrações extremamente baixas ou extremamente elevadas, o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear – e não logarítmica – com o aumento da cobertura do adsorvente (AHARONI, 1977; AHARONI; UNGARISH, 1977).

A isoterma de Temkin, de acordo com KIM (2004), é muito mais apropriada à descrição de processos de adsorção em meio gasoso, devido a não consideração no desenvolvimento do modelo de alguns fatores, como o pH, a solubilidade do soluto no meio líquido e a organização das moléculas na superfície do adsorvente.

3.4.5 *Isoterma de Dubinin–Radushkevich (DR)*

A teoria de preenchimento de volume de microporos (TVFM), também conhecida como a teoria de Dubinin – Radushkevich, originou – se da teoria do potencial de adsorção introduzida por Polanyi, na qual diz que a camada adsorvida considerada como um fino filme composto por

multicamadas, que diminui de densidade à medida que se distancia da superfície do adsorvente. Sendo que a camada apresenta equação e volume definidos.

O modelo de Dubinin-Radushkevich pondera o tamanho do adsorvente em microescala e o equilíbrio da adsorção no qual pode ser independente da temperatura, se usar o potencial de adsorção. Este modelo da mesma forma que o modelo de Temkin, é pouco aplicado para sistemas na fase líquida em razão de não considera alguns parâmetros como pH, equilíbrios iônicos e interações soluto – solvente.

A equação de Dubinin-Radushkevitch, foi originalmente proposta para processos de adsorção baseada no preenchimento de poros de adsorventes com superfície não homogênea por vapores subcríticos, na qual foi adaptada com base na teoria do potencial de adsorção de Polanyi, descrevendo quantitativamente a adsorção de gases em microescala. Sendo esta equação geralmente aplicada para sistemas de adsorção envolvendo só forças de van der Waals. A Equação (7) representa a isoterma de DR:

$$q_e = q_m \times \exp^{-k\epsilon^2} \quad (7)$$

Sendo: ϵ é o potencial de Polanyi, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada e k é a constante associada à energia média de adsorção, no qual permite obter informações sobre a natureza da adsorção, sendo utilizado para a diferenciação da adsorção de metais.

3.4.6 Isoterma de Redlich-Peterson

Em 1959, Redlich e Peterson propuseram uma isoterma empírica que incorpora três parâmetros, a qual possui características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro modelo em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (FOO; HAMEED, 2010; FEBRIANTO, *et al.*, 2009). De acordo com CHEUNG *et al.* (2009), o modelo apresenta um mecanismo de adsorção sendo um híbrido e não segue adsorção de monocamada ideal.

A Equação empírica de Redlich-Peterson (8) pode ser usada para processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. O modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^\beta} \quad (8)$$

Na qual: K_{RP} e a_{RP} são constantes da isoterma de Redlich – Peterson e β a intensidade de adsorção; se β possui um valor próximo a 1, a equação Redlich – Peterson se reduz ao modelo de Langmuir. E quando o termo $a_{RP} C_e$ é muito maior que 1, o modelo se aproxima da equação de Freundlich.

Segundo Nascimento *et al.* (2014), o modelo de Redlich-Peterson é frequentemente utilizado para prever os equilíbrios envolvidos na biossorção de metais pesados e, na maioria destes casos, o valor de β é próximo de 1, tendendo a ajustar-se bem ao modelo de isoterma de Langmuir.

Neste trabalho serão utilizados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Toth para comentar os dados experimentais de equilíbrio.

3.5 Corante

Primeiramente os corantes eram provenientes somente de fontes naturais. Somente a partir de 1856 que se iniciou o uso de corantes artificiais. E atualmente a maior parte dos corantes utilizados nos diversos tipos de indústrias são artificiais.

Os corantes artificiais são compostos importantes, frequentemente usados em várias indústrias têxteis, de papel, couro e plástico. A descarga de efluentes contendo corantes sem tratamento adequado nos corpos de água causa riscos ambientais e à saúde pública.

Anualmente, são produzidas mais de 700.000 toneladas de corantes para uso em indústrias do setor têxtil, sendo este setor o maior responsável por parte da produção, uso e descarte de efluentes contendo essas substâncias (SAFARIKOVÁ *et al.*, 2005). Durante a produção e consumo, aproximadamente 10% destes corantes são descartados em efluentes, causando diversos problemas ambientais (GHAZI MOKRI *et al.*, 2015).

Nesse contexto, existem vários tipos de corantes têxteis diferentes, que podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou pelo método de fixação nas fibras dos tecidos. Desta forma, de acordo com Guaratini e Zanoni (2000), tem-se a seguinte classificação: corantes ácidos, corantes azoicos, corantes branqueadores, corantes à cuba, corantes diretos, corantes dispersivos, corantes de enxofre, corantes pré – metalizados e corantes reativos.

Devido à sua estrutura química os corantes acabam sendo moléculas de difícil degradação, permanecendo no ambiente por um longo período. Outra dificuldade encontrada na utilização dos corantes é que devido à sua estrutura química eles frequentemente são compostos inibidores de micro-organismo, sendo assim diminuídas as chances de serem degradados naturalmente no ambiente.

3.6 Azul de Metileno

Um dos corantes de grande utilidade industrial é o azul de metileno (MB), cuja capacidade de reagir com diversos substratos tornam-no de difícil tratamento e seu aquecimento pode gerar óxidos de enxofre e nítrico causando efeitos toxicológicos em organismos aquáticos (POGGERE *et al.*, 2011). Com isto, o azul de metileno pode causar vários efeitos prejudiciais aos seres humanos, como aumento da frequência cardíaca, vômitos, choque, icterícia e necrose, o que aumenta as necessidades de remoção de MB do efluente do processo.

O azul de metileno é um corante orgânico catiônico muito utilizado como traçador de águas contaminadas, desinfetante e antisséptico, e empregado ainda na verificação do nível de bactérias no leite, nas análises de ácido ascórbico, detergentes, percloratos e peróxidos, e usado como fotossensibilizador, possuindo aplicação nas áreas da química, biologia e medicina. Recentemente vem sendo muito empregado em estudos de adsorção com adsorventes alternativos (QUÍMICA NOVA, 1996).

4 METODOLOGIA

4.1 Obtenção dos Adsorventes

As biomassas foram obtidas atrás de coletas feitas nos bares da orla da cidade de Aracaju – SE, sendo elas, os resíduos de crustáceos mais consumidos pela população (caranguejo, ostra, siri e guaiamum). Após a coleta, as biomassas foram lavadas em água corrente e deixados em água por vinte e quatro horas (24 h) e depois lavadas com água destilada. As ostras, por conterem grande quantidade de areia, foram mais uma vez colocadas de molho em água (24 h), porém com a adição de ácido clorídrico comercial à água. Em seguida, a amostra foi lavada com água até que atingisse o pH neutro e finalmente foi feita a lavagem com água destilada.

Terminado o processo de limpeza, as biomassas foram colocadas em um secador solar por 48 horas. Após a secagem foi realizada a moagem das biomassas, para isso utilizou-se um moinho de bolas (porcelana). Feito a moagem, foi realizada uma classificação granulométrica. A fração utilizada foi de -100#+200#, por ser considerada uma fração ideal a ser utilizada no processo de imobilização via gotejamento Sol-Gel (FREITAS, 2007).

4.2 Estudo do Equilíbrio de Adsorção

Para levantamento das isotermas de sorção foram preparadas soluções de 100 mL com concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 mg/L (C_i) de azul de metileno, cada uma com pH 11. Em seguida foi adicionado uma quantidade fixa de 100 mg (m_{ads}) de biomassa (1 g/L). Os erlenmeyers foram colocados no *shaker* (CERTOMAT/BS-T) em rotação de (150 rpm) e a uma temperatura (25°C) por um período de vinte quatro horas (24 h). No final do período, separou-se a solução por centrifugação (centrifuga, CELM/LS-3PLUS) e mediu sua concentração final (C_f) (espectrofotômetro, KASUAKI/II-226). A partir da Equação 1 foi determinada a quantidade do corante adsorvida em cada uma das concentrações de equilíbrio, os experimentos foram realizados em duplicata.

A Tabela 1 apresenta os modelos a ser utilizados na modelagem dos dados experimentais de equilíbrio.

Tabela 1 - Modelos de equilíbrio utilizados no estudo.

Modelo	Equação
Langmuir	$q_e = \frac{q_{máx} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^n$
Toth	$q_e = q_{máx} \left[\frac{k_T C_e}{(1 + (k_T C_e)^{n_T})^{1/n_T}} \right]$

Fonte: Adaptada Colombo (2013).

4.3 Modelagem e Interpretação dos Resultados

Os resultados dos testes de equilíbrio de adsorção serão modelados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Toth, presentes na literatura, sendo seus resultados interpretados para determinação dos parâmetros.

4.4 Caracterização dos Materiais Adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados pela análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR), usada para identificar os grupos funcionais presente nas biomassas. Os espectros foram alcançados a partir do espectrômetro de IR (SHIMADZU, IRPrestige-21). A morfologia da superfície das amostras foi avaliada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) no microscópio (HITACHI, TM3000 Tabletop Microscope) com ampliações de 500 a 3000 vezes e de 500 a 4000 vezes, para biomassas específicas.

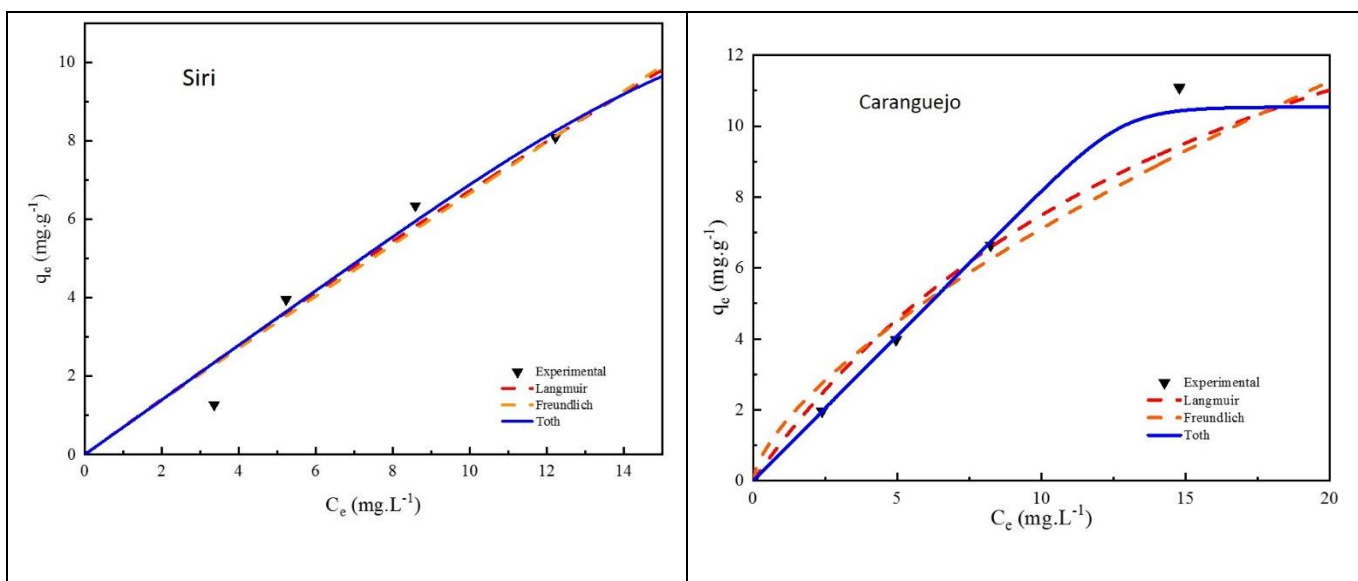
Os espectros infravermelhos dos adsorventes e do corante azul de metileno (AM) foram realizados no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM-UFS), em um espectrofotômetro IRPrestige-21 da Shimadzu, na região de 4000 a 400 cm⁻¹. A amostra foi analisada na forma de uma pastilha prensada com KBr.

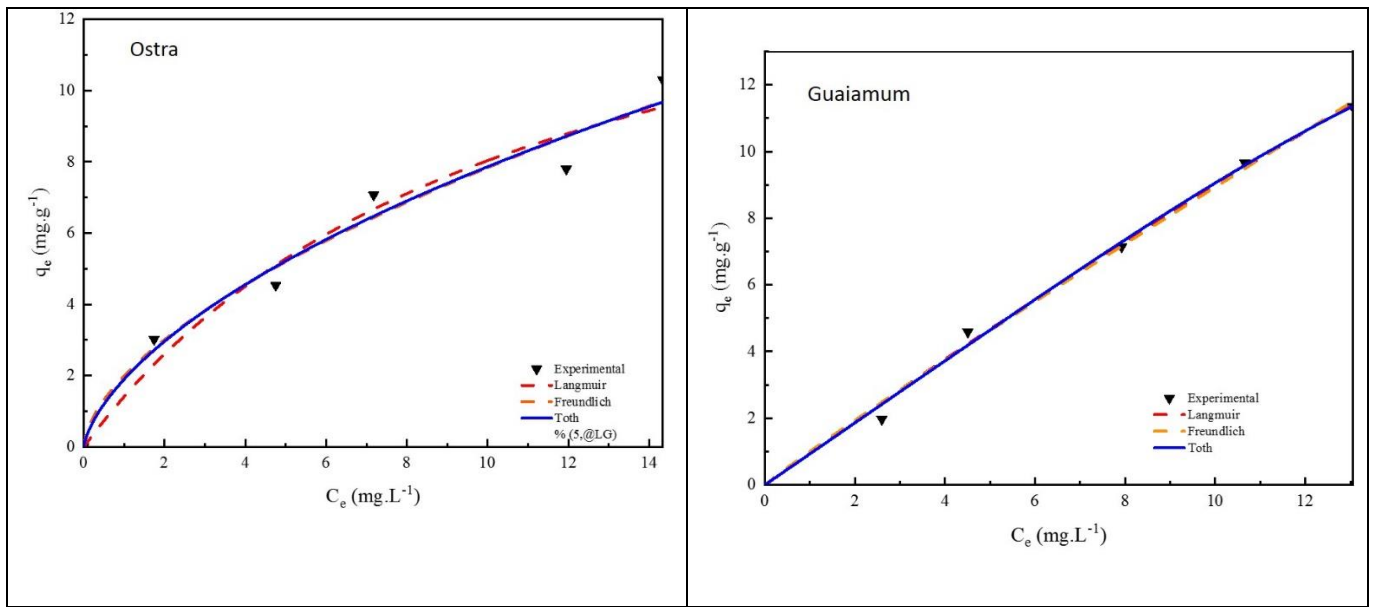
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Isotermas de Adsorção

A Figura 4 mostra os dados experimentais de adsorção e o ajuste aos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Toth, que foram levantadas utilizando o *software Origin Pro 2018*.

Figura 4 - Ajuste dos modelos de isotermas empregadas na modelagem dos dados experimentais de equilíbrio de sorção.





Fonte: Da Autora (2019).

Os parâmetros das equações dos modelos de isoterma de equilíbrio de adsorção muitas vezes auxiliam a elucidar o mecanismo de adsorção, as propriedades da superfície do adsorvente e a força de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Os dados experimentais de sorção do corante sobre as biomassas Figura 4, foram modelados utilizando os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Toth. Os parâmetros foram estimados por regressão não-linear, e os coeficientes de determinação encontrados para cada modelo apresentaram valores maiores que 0,95, como pode ser visto no Quadro 1 para todas as biomassas.

Quadro 1 - Parâmetros obtidos das análises de isotermas das biomassas.

	Langmuir			Freundlich			Toth		
	Parâmetro	R ²	χ^2	Parâmetro	R ²	χ^2	Parâmetro	R ²	χ^2
Caranguejo	$q_{m\acute{a}x} = 20,88$ mg/g	0,9630	1,1112	$k_F = 1,54$	0,9585	1,5897	$q_{m\acute{a}x} = 10,54$ mg/g	0,9870	0,2536
	$k_L = 0,05$ L/mg			$n = 0,66$			$k_T = 6,79E - 16$ L/min		

							$n_T = 13,66$		
Siri	$q_{m\acute{a}x} = 117,63$ mg/g $k_L = 0,0061$ L/mg	0,9732	0,4791	$n = 0,98$ $k_F = 0,700$	0,9720	0,4121	$q_{m\acute{a}x} = 12,01$ mg/g $k_T = 5,81E - 7$ L/min $n_T = 5,04$	0,9805	0,3942
Ostra	$q_{m\acute{a}x} = 16,77$ mg/g $k_L = 0,09$ L/mg	0,9538	0,6286	$n = 0,60$ $k_F = 1,99$	0,9652	0,6495	$q_{m\acute{a}x} = 17,30$ mg/g $k_T = 0,53$ L/min $n_T = 0,13$	0,97139	0,4732
Guaiamum	$q_{m\acute{a}x} = 113,40$ mg/g $k_L = 0,008$ L/mg	0,9946	0,1279	$n = 0,95$ $k_F = 1,00$	0,9939	0,1178	$q_{m\acute{a}x} = 66,49$ mg/g $k_T = 2,45E - 5$ L/min $n_T = 3,63$	0,9961	0,1045

Fonte: Da Autora (2019).

Como pode ser observado do Quadro 1, para todas as biomassas, o modelo que descreveu melhor o processo de sorção, foi o de Toth, pois apresentou menor χ^2 (chi quadrado) em relação aos demais modelos e R^2 mais próximo de 1. O modelo da isoterma de Toth é derivada da teoria potencial e aplicada a adsorção em superfície heterogênea, assumindo uma distribuição de energia Gaussiana, em que muitos sítios têm uma energia de adsorção mais baixa que o pico da energia de adsorção.

Considerando que os dados de equilíbrio foram melhores ajustados ao modelo de isoterma de Toth, as capacidades máximas de adsorção ($q_{m\acute{a}x}$) foram de 66,49 mg/g para o guaiamum, 17,30 mg/g para a ostra, 12,01 mg/g para o siri e 10,54 mg/g para o caranguejo. Os dados experimentais de equilíbrio de sorção das biomassas, conforme (Figura 4), não atingiram o equilíbrio. O modelo de Toth prevê uma adsorção além dos dados experimentais quando os valores de q_e ainda não atingiram um platô constante, por isso, os valores de $q_{m\acute{a}x}$ de Toth citados normalmente são superiores aos valores de q_e experimental

5.2 Caracterização dos Materiais Adsorventes

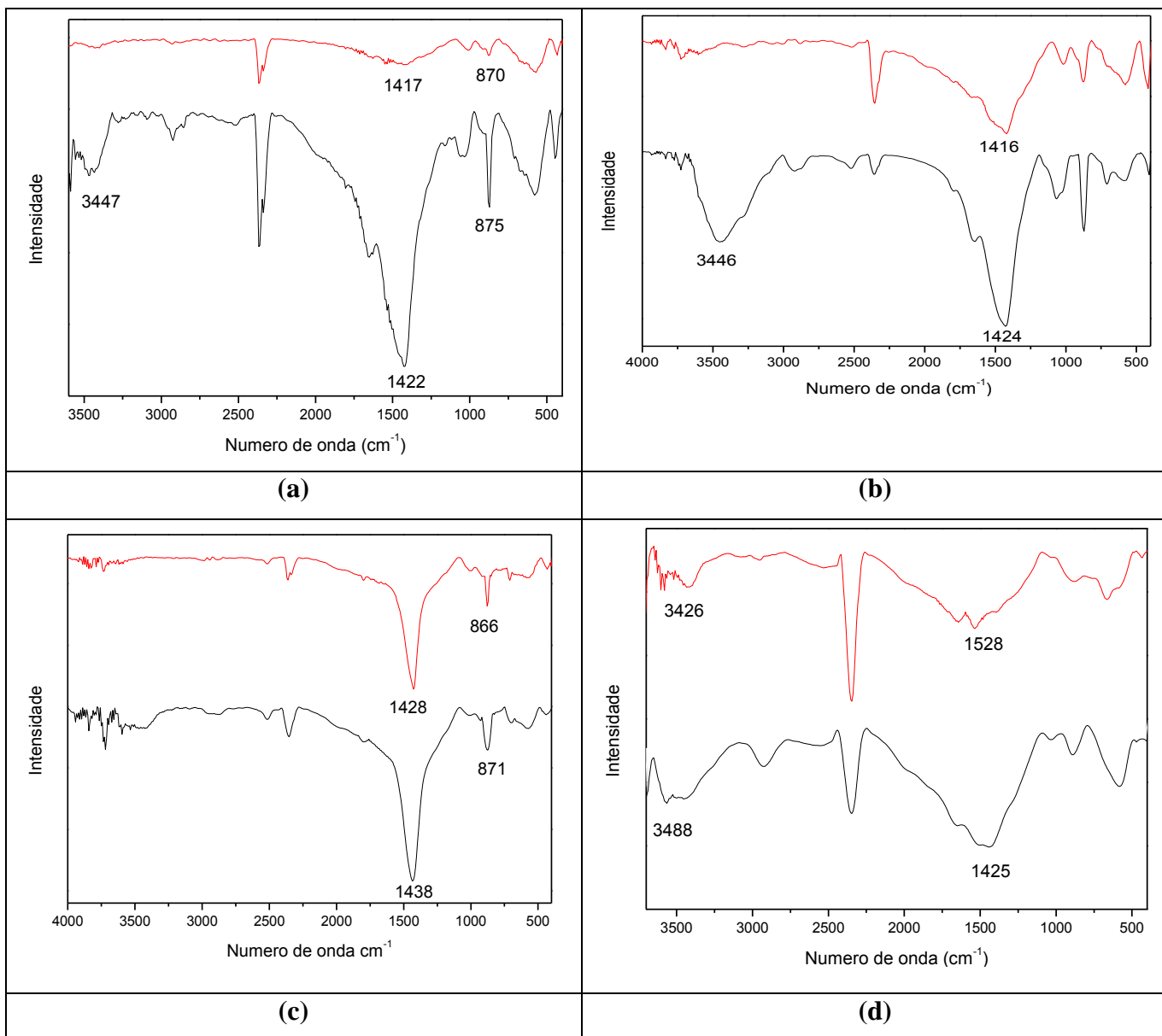
5.2.1 Análise FTIR

A Figura 5 mostra as análises FTIR das biomassas, antes e depois da sorção do azul de metileno. Os espectros vibracionais (Figura 5) na região do infravermelho das biomassas dos crustáceos foram analisados para a caracterização do material adsorvente e para auxiliar na elucidação dos possíveis mecanismos de sorção do corante.

Os espectros de infravermelho da biomassa do siri antes e após sorção do corante azul de metileno são apresentados na Figura 5(a). Os espectros apresentam diferenças nas bandas características, a banda em 3447 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento do $\nu(\text{O-H})$ da estrutura da quitina. Essa banda desaparece após o processo de adsorção do corante azul de metileno, evidenciando que esse grupo funcional participa no processo de adsorção do corante. As bandas características para calcita (CaCO_3) no adsorvente em torno de 1422 e 875 cm^{-1} se deslocam para 1417 e 870 cm^{-1} e apresentam uma diminuição significativa nas intensidades das bandas, indicando que a calcita presente no adsorvente também está envolvida no processo de adsorção do corante.

Os espectros de infravermelho da biomassa caranguejo antes e após adsorção do corante azul de metileno são apresentados na Figura 5(b). A banda larga na região de 3446 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ presente na estrutura da quitina, que desaparece no espectro após adsorção do corante. A banda característica para calcita (CaCO_3) no adsorvente em 1424 cm^{-1} e em 1416 cm^{-1} (após adsorção) apresenta uma diminuição significativa na intensidade da banda, indicando que a calcita presente no adsorvente também está envolvida no processo de adsorção do corante.

Figura 5 - Análise de FTIR das biomassas antes e depois da sorção do azul de metileno em KBr.



Fonte: Da Autora (2019).

Os espectros de infravermelho da biomassa da ostra antes e após adsorção do corante azul de metileno são apresentados na Figura 5(c). Os espectros não apresentam diferenças significativas nas bandas características, porém as bandas vibracionais da calcita (CaCO_3) presentes no material adsorvente em 1438 e 871 cm^{-1} , se deslocam para 1428 e 866 cm^{-1} após o processo de adsorção do corante azul de metileno. Essas evidências indicam que a calcita presente no adsorvente pode estar envolvida no processo de adsorção do corante.

Os espectros de infravermelho do adsorvente guaiamum antes e após adsorção do corante azul de metileno são apresentados na Figura 5(d). Os espectros apresentam diferenças nas bandas características, a banda em 3488 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento do $\nu(\text{O-H})$ da estrutura da quitina e deslocada para 3426 cm^{-1} após o processo de adsorção do corante e torna-se menos intensa. As bandas características para calcita (CaCO_3) no adsorvente em 1425 cm^{-1} se deslocam para 1528 cm^{-1} indicando que esse grupo participa no processo de adsorção do azul de metileno.

5.2.2 *Análise de microscopia eletrônica de varredura – MEV*

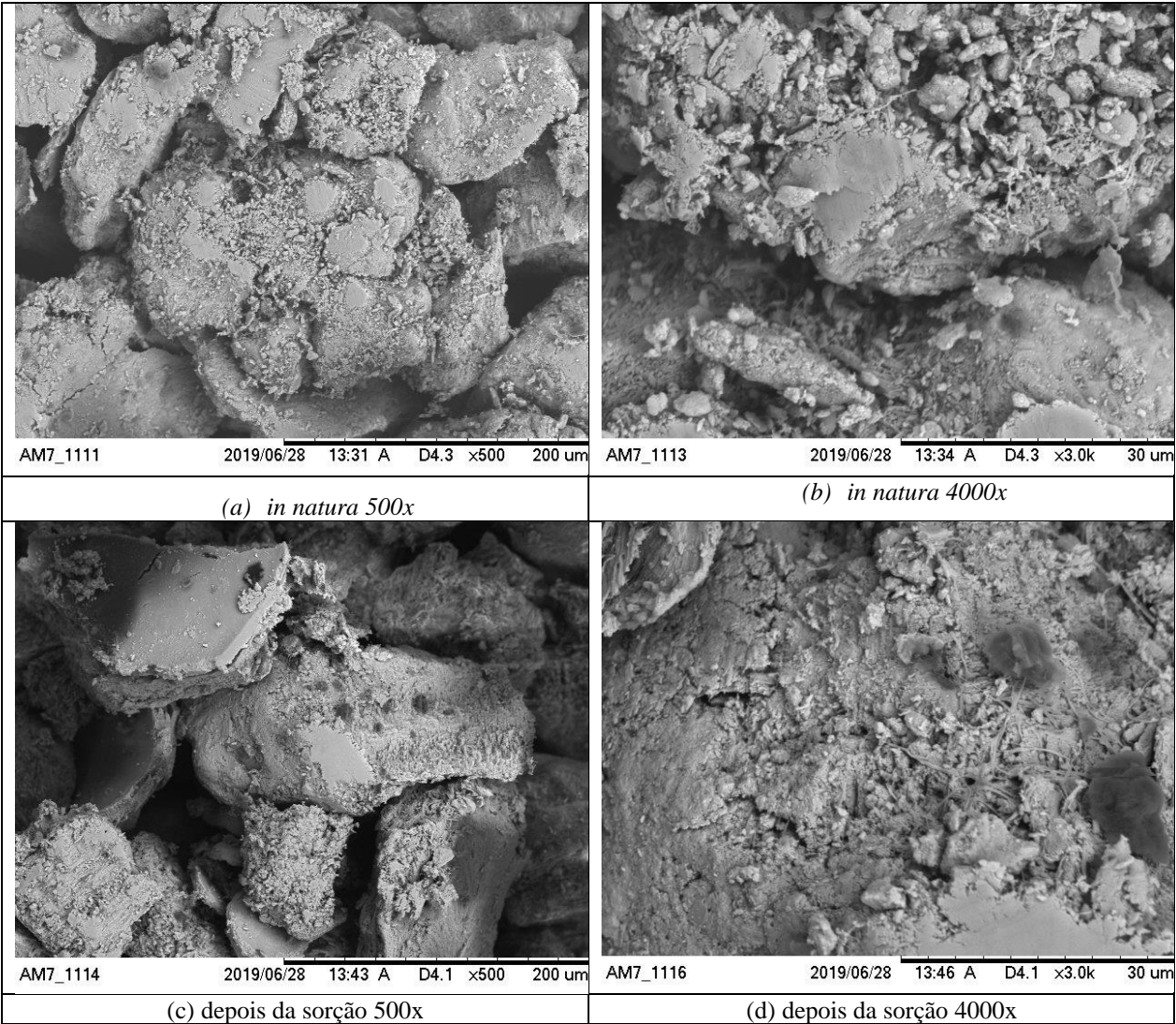
As Figuras 6 a 9 mostram as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizadas nas biomassas de caranguejo, siri, ostra e guaiamum, utilizando uma ampliação de 500 a 4000 vezes. Sendo que em cada figura foi feita comparações das biomassas *in natura* (antes do contato com azul de metileno) e após a sorção do azul de metileno pelas biomassas.

Na comparação visual entre as imagens, é possível constatar uma diminuição no tamanho e quantidade dos poros presentes na superfície das biomassas, provavelmente pela possível aderência do corante na superfície do adsorvente, fato este que corrobora com a probabilidade de ter ocorrido adsorção.

As figuras demonstram também que as partículas apresentam um formato irregular, com superfície mais heterogênea, podendo beneficiar o processo de adsorção do corante azul de metileno o que corrobora com o melhor ajuste do modelo de isoterma de Toth.

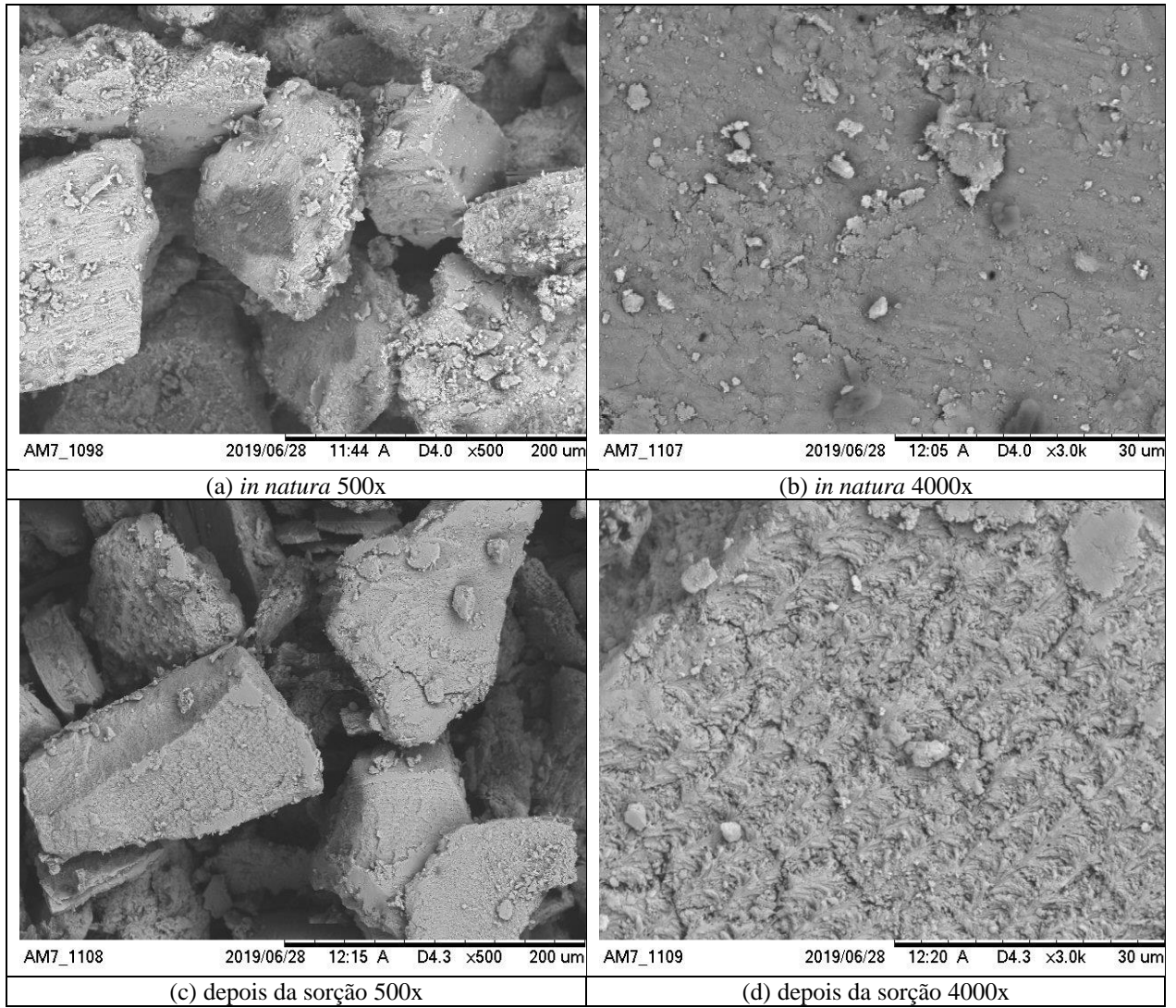
Uma análise feita em relação a área superficial das biomassas permite constatar como há maior quantidade de poros disponíveis na biomassa de guaiamum (Figura 9) em comparação com a biomassa de ostra (Figura 8**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) este fato indica que provavelmente o guaiamum apresentará melhores resultados de adsorção quando comparado com a ostra.

Figura 6 - Análise MEV da biomassa do caranguejo. (a) in natura 500x; (b) in natura 4000x; (c) depois da sorção 500x; (d) depois sorção 4000x.



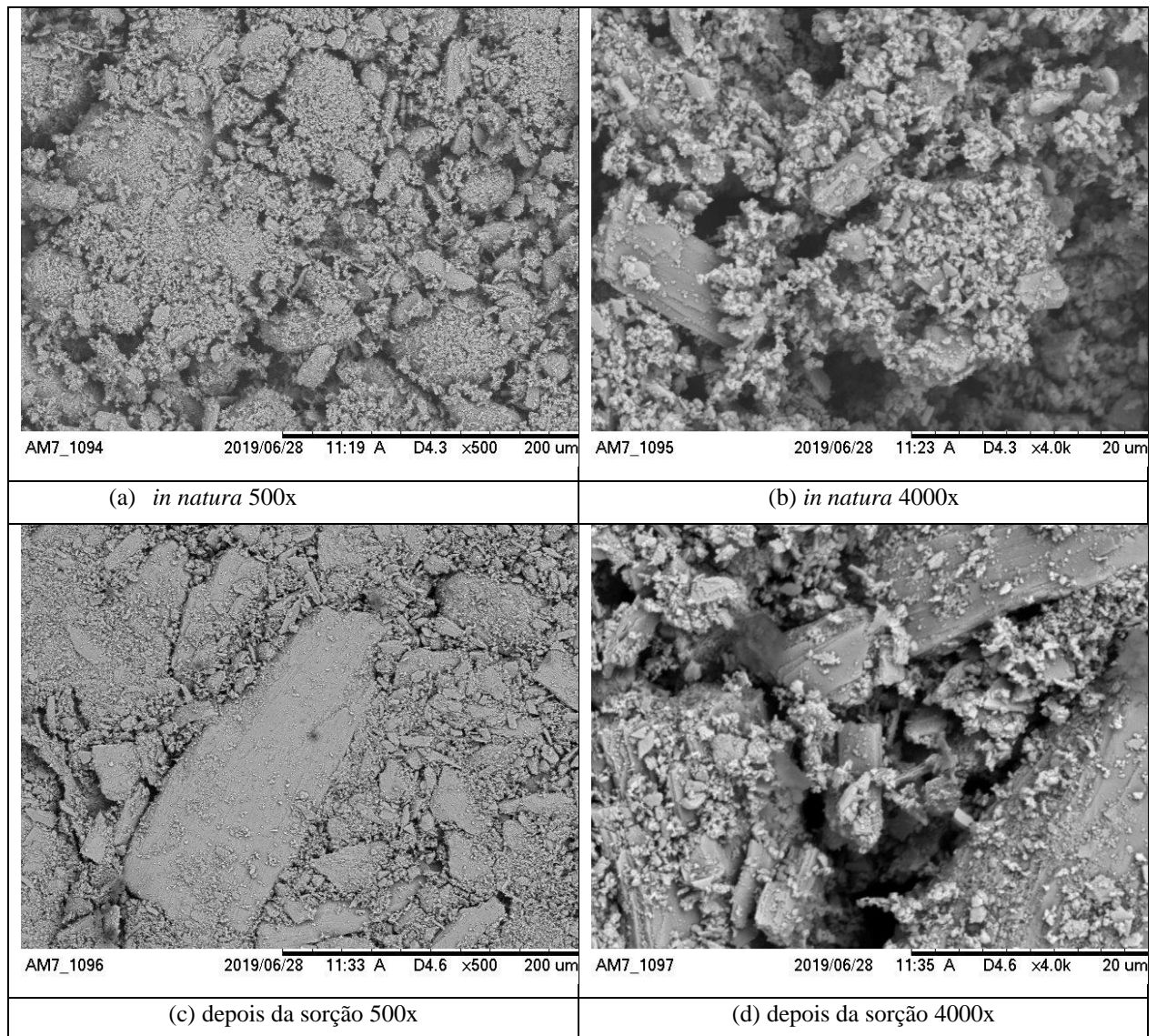
Fonte: Da Autora (2019).

Figura 7 - Análise MEV da biomassa do siri. (a) *in natura* 500x; (b) *in natura* 4000x; (c) depois da sorção 500x; (d) depois da sorção 4000x.



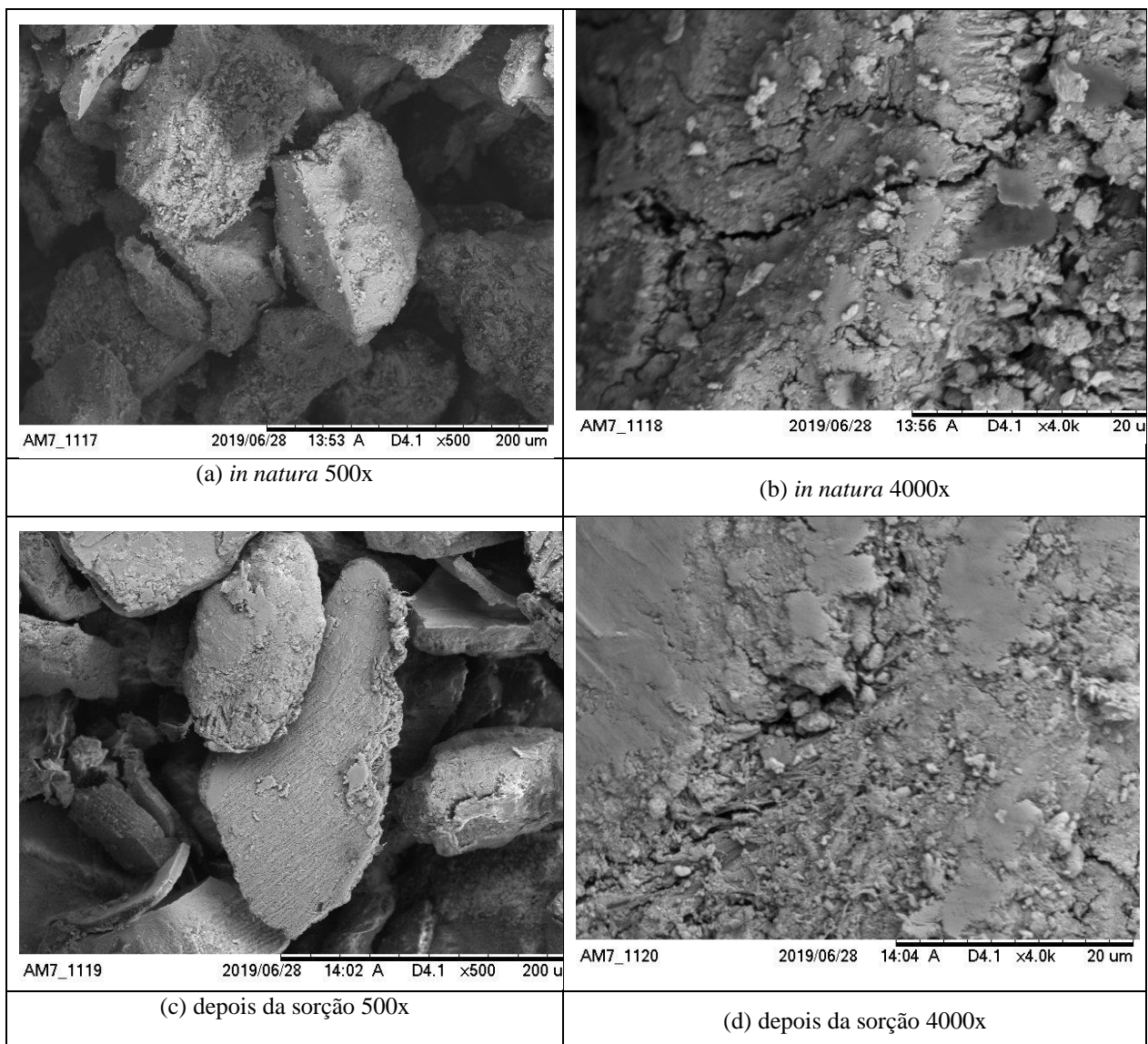
Fonte: Da Autora (2019).

Figura 8 - Análise MEV da biomassa da ostra. (a) *in natura* 500x; (b) *in natura* 4000x; (c) depois da sorção 500x; (d) depois da sorção 4000x.



Fonte: Da Autora (2019).

Figura 9 - Análise MEV da biomassa do guaiamum. (a) *in natura* 500x; (b) *in natura* 4000x; (c) depois da sorção 5000x; (d) depois da sorção 4000x.



6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na adsorção de solução de azul de metileno utilizando as biomassas de crustáceos (caranguejo, siri, ostra e guaiaumum) como adsorvente, demonstram um bom potencial desses materiais que não possuem nenhum valor agregado e que são capazes de remover o azul de metileno, e que podem ser utilizados em conjunto com adsorventes tradicionais, resinas de troca iônicas e membranas no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos.

Ainda com base nos resultados, foi possível observar que os modelos de isotermas de equilíbrio utilizados para modelar os dados experimentais de sorção, tiveram um bom ajuste com R^2 acima de 0,95 para todas as biomassas. O modelo de isoterma de Toth foi o que apresentou melhor ajuste para todas as biomassas, coerente com aspectos heterogêneos das superfícies das biomassas revelado pelo MEV. Os valores de $q_{\text{máx}}$ obtidos pelo modelo de Toth foram os seguintes, 66,49 mg/g para o guaiaumum, 17,30 mg/g para a ostra, 12,01 mg/g para o siri e 10,54 mg/g para o caranguejo, logo as biomassas de crustáceos são consideradas um bom adsorvente.

As análises FTIR revelou que o grupo hidroxila (OH^-) da quitina e carbonato (CO_3^{-2}) da calcita (CaCO_3) presentes nas biomassas, são grupos responsáveis pela sorção do azul de metileno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIOLY, M., SANTOS, A. M. Adsorção do corante luganil azul pela argila branca. In: XIX CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Presidente Prudente, 2007.

AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society*, v. 73, p. 456-464, 1977. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1977/F1/f19777300456#!divAbstract>>. Acesso em: 1 ago 2019.

ALMEIDA, C. A. P. Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102030/225104.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 14 jul. 2019.

BARBOSA, J. M. (2011). Principais espécies de pescado por Região do Brasil. In: GONÇALVES, A. A. (Org.). *Tecnologia do Pescado: Ciência, Tecnologia, Inovação e Legislação*. 1 ed. Rio de Janeiro: Editora Atheneu, 1: 532-582.

BERTOLINI, T. C. R. Estudo comparativo sobre a adsorção de diferentes classes de corantes em zeólitas de cinzas de carvão: modelagem cinética e de equilíbrio. Dissertação de mestrado, IPEN, Autarquia associada a USP – São Paulo, 2014.

BRUNAUER, E.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, fev. 1938. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>>. Acesso em: 7 jul. 2019.

CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles. *Bioresource Technology*. 100: 1143–1148: 2009.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Langmuir, isotherms models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, p. 575–584, 2000.

CEROVIC, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces*, v. 27, p. 1-6, 5 abr. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706007515>>. Acesso em: 18 jul. 2019.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna, 1981.

COLOMBO, A. Biossorção dos Íons Cádmio e Chumbo pela Casca de Soja. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, A. E., Adsorção Purificação de Corantes Naturais com Sílica Amorfa. 2005. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CREA-SE Conselho Regional de Engenharia e Agronomia de Sergipe. Mangues passam a ser monitorados em Sergipe, 2014. Disponível em: < <http://www.crea-se.org.br/mangues-passam-a-ser-monitorados-em-sergipe/>>. Acesso em: 29 jul. 2019.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como absorventes para remoção de corantes em meio aquoso. Química Nova, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sor-bent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. Journal of Physical and Chemical. Reference230 Data, v. 30, p. 187-439, 2001.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. Chemical Engineering Journal, v. 124, p. 89-101, nov. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003184>>. Acesso em: 23 jun. 2019.

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. Applied Surface Science, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433205003971>>. Acesso em: 10 jul. 2019.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800928X>>. Acesso em: 10 jul. 2019.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, v. 156, p. 2-10, 1 jan. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>>. Acesso em: 1 ago 2019.

FRANCISCHETTI, J., Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorativa. 2004. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Química Nova, v. 23, n. 01, p. 71-78, 2000.

IBAMA (2006). Monitoramento da atividade pesqueira no litoral do Estado de Sergipe. In: Boletim da Estatística da Pesca Marinha e Estuarina no Nordeste do Brasil. IBAMA: Brasília.

KIM, Y. E. A. Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method. *Environmental Science and Technology*, v. 38, n. 3, p. 924-931, 2004. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0346431>>. Acesso em: 1 ago 2019.

LIMA, A. C. A. et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 274-284, 15 mar. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471200040X>>. Acesso em: 2 ago 2019.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Units operations of Chemical Engineering*. New York: McGraw Hill, 5 ed., 1993.

MCKAY, G. *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Boca Raton: CRC Press, 1996.

MELO, D. Q. et al. Adsorption Equilibria of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} on EDTA-Functionalized Silica Spheres. *Journal of Chemical Engineering Data*, n. 58, v. 3, p. 798-806, 1 mar. 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jc3013364>>. Acesso em: 2 ago 2019.

MOREIRA, S. DE A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383>. Acesso em: 7 jul. 2019.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

OLIVEIRA, S. P. Adsorção do Corante Azul de Metileno em Caulinita Natural e Intercalada com Acetato de Potássio Provenientes da Região de Bom Jardim de Goiás – GO. Tese (Mestrado em Geociências) – Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2012.

POGGERE, P.A.; DAVIS, R.; MONTANHER, S.F.; LOBO, V.S. *Azul de Metileno: Propriedades e tratamentos*. III ENDICT, UFTPR, Toledo, 2011.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, p.398–414, 2014.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*. University of Illinois: Chicago, 2004.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. 2. ed. Campinas: Casa do pão, 2009.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAFARIKOVÁ, M.; PTCÁKOVÁ, L.; KIBRIKOVÁ, I.; SAFARIKI, I. Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. *Uvarum* cells. *Chemosphere*, v. 59, p. 831–835, 2005.

SATHISHKUMAR, M.; VIJAYARAGHAVAN, K.; BINUPRIYA, A. R.; STEPHAN, A. M.; CHOI, J.G.; YUN, S. E. Porogen effect on characteristics of banana pith carbon and the sorption of dichlorophenols. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 320, n. 1, p. 22-29, 01 abr. 2008.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 15 nov. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>>. Acesso em: 30 jul. 2019.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por *Pseudocaulis* da Bananeira (*Musa* sp). *Cad. Pesq.*, São Luís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

STRONG, W. B. (1994). Beaches, tourism and economic development. *Shore and Beach*, 62(2), 6-8.

TERZYK, A. P.; CHATŁAS, J.; GAUDEN, P. A.; RYCHLICKI, G.; KOWALCZYK, P. Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 266, n. 2, p. 473-476, 15 out. 2003.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0481169>>. Acesso em: 14 jul. 2019.

TÓTH, J. A uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 79, n. 1, p. 85-95, 1981.

VAGHETTI, J. C. P. Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Contaminados por Íons Metálicos. 2009. 99f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Crab shell-based biosorption technology for treatment of nickel-bearing electroplating industrial effluents. *Journal of Hazardous Material*, B119: 251 - 254, 2005.